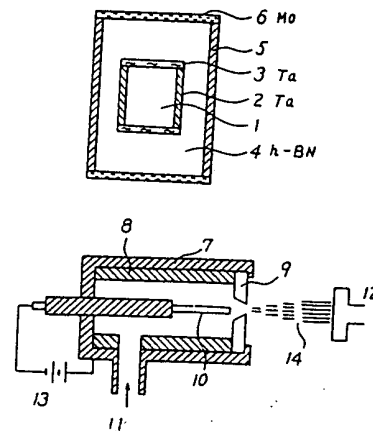


# (54) CUBIC BORON NITRIDE SINTERED COMPACT AND PRODUCTION OF ITS ABRASIVE GRAIN

(11) 3-37161 (A) (43) 18.2.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-167041 (22) 30.6.1989  
 (71) SHOWA DENKO K.K. (72) MASAKAZU MAKI  
 (51) Int. Cl. C04B35/58

**PURPOSE:** To improve mechanical strength of the subject sintered compact by using an amorphous BN obtained by vapor phase synthesis from a raw material containing N and B or a blend of the amorphous BN and cubic BN as a raw material and processing and heating the amorphous BN or the blend in a thermodynamically stable region of cubic BN.

**CONSTITUTION:** About 550V voltage from electric source 13 is applied between tungsten electrode 9 and 10 in a pressure-reduced case of DC plasma jetting device and arc is generated to form a plasma jet 14 and a mixed gas consisting of 5vol.%  $B_2H_6$ , 5vol.%  $NH_3$ , 60vol.%  $H_2$  and 30vol.% Ar is fed at a rate of about 20l/min from inlet 11 and 100% amorphous film (hereafter a-BN film) having  $\leq 0.01\mu m$  particle size is deposited at a rate of about 200 $\mu m$ /min on a substrate 12 using a Si wafer heated to about 700°C. The Si wafer is dissolved by HF and the resultant amorphous a-BN film is used as a sample forming article 1 in ultrahigh pressure device and treated at 1500-1800°C in 55-70Kb for 5-60min to provide the cubic BN polycrystal having  $\leq 0.1\mu m$  crystal size and 3.40-3.48g/cm<sup>3</sup> density.



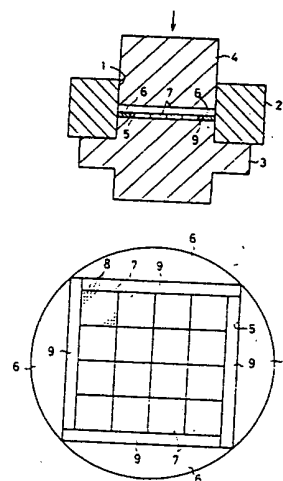
2: Ta sleeve. 3: Ta disc. 4: h-BN filler. 5: graphite heating element. 6: Mo current-carrying plate. 7: ceramics. 8: quartz tube. 9: anode. 10: cathode

# (54) PRODUCTION OF ALUMINUM NITRIDE SUBSTRATE

(11) 3-37162 (A) (43) 18.2.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-170466 (22) 30.6.1989  
 (71) IBIDEN CO LTD (72) MASAHIRO MATSUDA  
 (51) Int. Cl. C04B35/58, H05K1/03

**PURPOSE:** To improve dimensional accuracy of the subject substrate by calcining plural formed articles consisting essentially of AlN and then arranging the calcined articles in a cavity of hot press machine, arranging specific spacers between outer circumferences thereof and the cavity and sintering the calcined articles.

**CONSTITUTION:** 100 pts.wt. AlN powder is kneaded with about 5 pts.wt. acrylic binder to give a rectangular formed article 7 and a number of through-holes 8 are formed therein and then metallized paste is packed therein. The plural formed articles 7 are arranged in a cavity of hot press machine and a spacer 9 is arranged between the each formed article and a cavity 5. The formed articles are heated to about 1400°C at ordinary pressure and calcined in an inert atmosphere for about 4hr. Then  $N_2$  gas is introduced into the cavity and the each formed article is heated at about 1400-1700°C for 15-20min and further sintered at about 1850°C for about 1hr to provide the AlN substrate having 3.24-3.26g/cm<sup>3</sup> density.

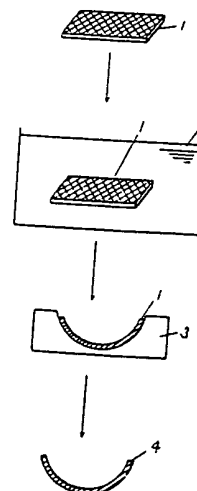


# (54) PRODUCTION OF THIN PLATE CERAMIC

(11) 3-37163 (A) (43) 18.2.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-172231 (22) 3.7.1989  
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) HIRONAO NUMAMOTO(2)  
 (51) Int. Cl. C04B35/64, C04B35/00

**PURPOSE:** To improve moldability by impregnating honeycomb molded material composed of inorganic heat-resistant material, binder and plasticizer in hot water to impart flexibility to the molded material, drying and burning on a heat-resistant jig having a fixed shape.

**CONSTITUTION:** Rehydrating alumina, fused silica and potassium hexatitanate are respectively adjusted to give a heat-resistant inorganic material composed of 5-30wt.%  $Al_2O_3$ , 70-94wt.%  $SiO_2$ , 0.8-8wt.%  $TiO_2$  and 0.2-2.0wt.%  $K_2O$  and the inorganic material is mixed with a binder such as methyl cellulose gelling at a temperature higher than a fixed temperature and a plasticizer such as sorbitan fatty acid ester imparting flexibility to a molded material in a hot water of a temperature of gelling the molded material, thin subjected to extrusion molding to obtain a honeycomb molded material. Said molded material 1 is impregnated in hot water 2 of about 75°C containing surfactant for about 10 min to exhibit flexibility by the plasticizer and laid on a heat-resistant receiving jig 3 having bent shape and water absorption properties to have curvature shape, then dried, thus heat treated at about 1200°C for about 1 hr to afford the objective honeycomb ceramic 4.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-37161

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 04 B 35/58

識別記号 庁内整理番号  
1 0 3 Q 7412-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)2月18日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 立方晶窒化硼素焼結体、その砥粒の製造法

⑯ 特 願 平1-167041

⑰ 出 願 平1(1989)6月30日

⑱ 発 明 者 牧 昌 和 長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社塩尻工場内  
⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
⑳ 代 理 人 弁理士 寺 田 實

明 細 書

1. 発明の名称

立方晶窒化硼素焼結体、その砥粒の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 窒素、硼素を含む原料から気相合成法により得られたアモルファスの窒化硼素、又は該窒化硼素と立方晶窒化硼素の混合物を原材料とし、これを熱力学的に立方晶窒化硼素の安定な領域で加圧、加熱することを特徴とする立方晶窒化硼素焼結体の製造法。

(2) 原材料に単結晶の立方晶窒化硼素を添加することを特徴とする請求項1記載の立方晶窒化硼素焼結体の製造法。

(3) 原材料にC、H、Nから構成される有機物を添加することを特徴とする請求項1又は2記載の立方晶窒化硼素焼結体の製造法。

(4) 請求項1～3で得られた焼結体を粉砕することを特徴とする砥粒の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は切削工具、ヒートシンクなどに用いられる立方晶窒化硼素(以下c-BNと略記)焼結体の製造法及びその焼結体を粉砕することからなる砥粒の製造法に関する。

〔従来の技術〕

六方晶窒化硼素(以下h-BNと略記)からc-BN焼結体を得る方法は種々提案されている。h-BNとして結晶性である通常のh-BNを用いる方法、特公昭49-27518、同52-17520に記載されているような低結晶性である粒子径の小さいh-BNを用いる方法、さらに特開昭50-10420、同50-139099、同51-39599、同51-59798に記載されているようにh-BNに水、アンモニア水、炭素、硝酸アンモニウム、アルコールなどの添加物を加え、比較的低压でc-BNに転換させ、焼結体とする方法がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

結晶性が良く粒子サイズの大きいh-BNを用いるとc-BNの転換が容易でなく、また得られる焼結体の強度が低い。

c-BNへの転換はし易いが、通常低結晶性のh-BNには酸素が $B_2O_3$ 等の形で多く含まれており、これが転換後のc-BN焼結体の粒界に残存し、焼結体の結合力を弱め、密度の低い、機械的強度の弱い焼結体しか得られない。このh-BNから酸素を除去するため高温処理すると結晶化が進み、前記の問題が生ずる。また通常のh-BNに水、アンモニア水、尿素等を添加する方法も酸素がc-BN焼結体の粒界に残り、酸素を含む低結晶性のh-BNを用いた場合と同様の問題が生ずる。

本発明は従来に比べ比較的低温、低圧で容易に密度が高く、機械的強度の大きなc-BN焼結体及びその砥粒を製造することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者はいわゆる気相合成法によってつくられたBNはアモルファスBN(以下a-BNと略記)又はa-BNとc-BNの混合物であって、a-BNは粒径が極めて小さく、かつ酸素等の不純物が非常に少ないもので、c-BNの原材料として良好であることを見出し、本発明に至った。

ではアルゴン(Ar)、CVD法では水素(H)ガスが混合される。

PVD法としてはアークプラズマイオンプレティング法、レーザー蒸着法、イオン化蒸着法などが、CVD法としては熱フィラメント法、高周波誘導加熱、マイクロ波、プラズマジェット法、直流アーク法などが用いられる。気相合成の条件により殆んどa-BNからc-BNがかなり含有したa-BNまで得られる。一般的にはガス中のB、N原料を少なくして、その分解、BNの生成量を抑えればc-BNの含有率は高まる。反対に殆んどがa-BNとする場合はBNの析出速度を早める。すなわち原料のガス圧を高める等動起状態を低くすることで生成する。

a-BN又はa-BNとc-BNの混合物は、シリコン等の金属、セラミック等の基材の表面に膜状となって析出する。a-BNとc-BNの混合物の場合、c-BNの含有量には特に制限ないが、通常気相合成法ではc-BNの含有量は70重量%以下である。このc-BNは多結晶の微細な粒子である。

即ち、本発明はボラジン等の硼素(B)、窒素(N)を含む化合物、 $NaBH_4$ と $NH_3$ の混合物、B或はh-BNと $N_2$ のようなB、Nを含む原料からPVDやCVDなどの気相合成法により得られたa-BN又はa-BNとc-BNの混合物を原材料とし、これを熱力学的にc-BNの安定な領域で加圧、加熱してa-BNをc-BNに転換し、同時に焼結させることからなるc-BN焼結体及びこれを粉砕することからなる砥粒の製造法である。

以下本発明を詳しく説明する。

先ずB、Nを含む原料から気相合成法によりa-BN又はa-BNとc-BNの混合物をつくる。この方法自体は公知であって、B、Nを含む原料としてPVD法では硼素源としてB、h-BN、窒素源としては $N_2$ 、Nイオン、又CVD法では $B_2N_2H_4$ (ボラジン)、 $BH_3 \cdot NH_3$ などの一つの化合物中にB、Nを含むもの、あるいは $H_2BO_2$ 、 $NaBH_4$ 、 $B_2H_6$ 、 $B_2H_4$ 、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ のようなBを含む化合物と $NH_3$ 、 $N_2$ 等のNを含む化合物、分子との混合物が用いられている。また通常これらにPVD法

本発明において、a-BNは①結晶構造が六方晶と異なりC軸方向の層の重なり方が乱れているいわゆるh-BN(乱層構造BN)、②六方晶ではあるが格子欠陥(主には窒素空孔)が多く存在するもの、③六方晶で粒子サイズが極小さいため、非晶質に似たX線回折ピークを有するものである。

このa-BNは粒子径が大部分 $0.01\mu m$ 以下の粒子が集まって膜状を形成している。この膜状物は純度が高く、BNとして通常99.9重量%以上である。

本発明はこのa-BN又はa-BNとc-BNの混合物を用い、c-BNの熱力学的な安定な領域で加圧、加熱してCBN焼結体とする。このときの圧力、温度は前記領域であれば可能であるが、装置上等から望ましい範囲は圧力55~70kbar、温度1500~1800℃である。この間の時間は5~60分程度でよい。加圧、加熱は通常の超高圧装置が用いられる。膜状物は解砕あるいは砕し、これを成形して超高圧装置に装填する。

超高圧装置に装填する原材料の組立構成の一例

を断面図として図1に示す。原材料の成形体1をTaスリーブ2に入れ、その上下をTaディスク3で封じ、これをh-BN充填材4で囲み、その外側に黒鉛発熱体5、上下にMo通電板6を配置したものである。これを超高圧装置でMo通電板、黒鉛発熱体により所定の温度に加熱し、同時に加圧して原材料成形体をc-BN焼結体に転換する。

本発明において、原材料粉末中に単結晶c-BNを添加しておけば、焼結体を切削工具として、あるいはそれを粉砕して砥粒として使用する場合に切れ味が向上する。単結晶c-BNは粒径10~60 $\mu\text{m}$ 、添加量は10~50重量%が好ましい。なお、粒径は切削工具、砥粒以外については特に限定はない。

粒径が10 $\mu\text{m}$ 未満あるいは添加量が10%未満だと切れ味向上の効果が小さく、60 $\mu\text{m}$ を越えると逆に単結晶的な挙動を示し、焼結体としての靱性の向上が薄れる。また添加量が50%を越えると焼結体の微細結晶のマトリックス部が少なくマクロ的な焼結体の強度が低下する。

素不純物が極めて少なく、c-BNに転換焼結後の結晶粒界に不純物が存在しない。さらにa-BNは粒子サイズが小さいので、c-BNに転換後の結晶サイズも小さく、それが粒界に酸素等の不純物が存在しない状態で結合しているので、焼結体は機械的強度が大きく、また靱性も高いものと考えられる。

気相合成法により得られたものがa-BNとc-BNの混合物である場合はc-BNが核となるので、温度等さらに低い条件でc-BN焼結体となる。

C、H、Nを含む有機物の作用については明らかでない点が多い、しかし実験によれば有機物を添加することによりa-BNからc-BNへの転換が容易になり、またc-BN粒子の焼結も助長している。気相合成法によるa-BNは殆んど酸素を含まないが、取扱い中にa-BNが酸素や $\text{H}_2\text{O}$ を吸着し、これらが焼結中に有機物のC、Hによって除去されることは考えられる。なお有機物中にC、H以外に窒素が含まれているものがよいが、その理由は明らかでない。

さらに本発明において原材料粉末にC、H、Nを含む有機物を少量添加しておくとその理由は明らかでないが焼結温度、圧力を下げる効果がある。有機物としてはメラミン、イミダゾール、プロパンジアミンなどが挙げられ、添加量は0.05~1重量%が最適である。

上記のようにして得られたc-BN焼結体は密度は代表的には3.40~3.48 $\text{g}/\text{cm}^3$ 、曲げ強度は50~300 $\text{kg}/\text{mm}^2$ である。

この焼結体を粉砕すれば砥粒として使用できる。粉砕は例えばスタンプミルで行い、分級等により所定の粒度にする。砥粒としては広範囲の粒度のものが使用されるが、多いのは50~1000 $\mu\text{m}$ の範囲のものである。

#### 〔作用〕

気相合成法によるa-BNは結晶構造がランダムであったり、格子欠陥があるため、c-BNに転換する際の原子の再配列に必要なエネルギーが少なくすみ、そのため比較的低温、低圧でc-BNに転換するものと考えられる。またこのa-BNは酸

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば比較的低温、低圧で酸素等の不純物が少なく、機械的強度の大きなc-BN焼結体を得られる。この焼結体に単結晶c-BNを混合しておけば更に切削性能が向上する。

#### 実施例1

図2のDCプラズマジェット法装置を用い、原料ガスは $\text{B}_2\text{H}_6$  (5vol%)、 $\text{NH}_3$  (5vol%)、 $\text{H}_2$  (60vol%)、Ar (30vol%)の混合ガスを用いた。Arはアークの安定のために用いたものである。混合ガスは導入口11より20 $\text{L}/\text{分}$ で供給した。なお図2の装置は13 $\text{MPa}$ に減圧したケース内に納められている。タングステン電極9、10間に電源13から電圧550 $\text{V}$ を印加してアークを発生させ、プラズマ14を形成した。

基板12にはSiウエハーを用い約700 $^\circ\text{C}$ とした。この条件で粒径が0.01 $\mu\text{m}$ 以下で100%a-BNの膜が200 $\mu\text{m}^2/\text{分}$ の堆積速度で得られた。

a-BNの同定は赤外分光により分析した。図2で7はセラミック筒体、8は石英管である。

HFによりSiウエハーを溶解させ、a-BNの膜を得た。これを図1の試料成形体1として充填し、60kb、1750℃で30分高圧、高温処理をした。生成物はc-BN多結晶体で結晶サイズは $0.1\mu\text{m}$ 以下であった。見掛け比重は3.46、ビッカース硬度は約5800kg/mm<sup>2</sup>、曲げ強度は約150kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 実施例2

実施例1のa-BN膜をメノウ乳鉢で粉砕した。このa-BN粉末100重量部にc-BN単結晶(平均 $20\mu\text{m}$ )を30重量部を混合した。混合物を圧縮成形し、図1の試料部に充填し55kb、1700℃で30分高圧、高温処理をした。生成物はCBN多結晶焼結体であり、見掛け比重3.46、ビッカース硬度は約5700kg/mm<sup>2</sup>、曲げ強度は約120kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 実施例3

原料ガスをB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(1vol%)、NH<sub>3</sub>(1vol%)、H<sub>2</sub>(68vol%)、Ar(30vol%)の混合ガスを用いた他は実施例1と同条件でc-BN30wt%、a-

合物を圧縮成形し、図1の試料部に充填し50kb、1750℃で30分高圧、高温処理をした。生成物を粉砕し、#80/100を精粒した。この焼結磁粒と同粒度の単結晶c-BN磁粒の電着磁石を製作し、湿式研削試験を実施した。研削条件としては被削材SKH-51(H<sub>RC</sub>63)磁石周速度2000m/min、テーブル速度15m/minで行なった。結果は使用動力が単結晶の場合を100としたとき、当該磁粒は85と切れ味のよい磁粒であった。

#### 比較例1

市販のh-BN(平均粒径 $5\mu\text{m}$ )を2000℃窒素雰囲気下で熱処理し含有酸素分を除去したものを圧縮成形し、図1の試料部に充填し、70kb、1800℃で30分高圧、高温処理をしたが、一部CBNに変換したが、h-BNが残存しており焼結体は得られなかった。

#### 比較例2

比較例1と同様な処理をしたh-BN100重量部にc-BN単結晶( $1\mu\text{m}$ )30重量部をテフロンライニングのポットミルで1Hr混合した。混合物を

BN70wt%から成る膜を得た。これを図1の試料部に充填し55kb、1700℃で30分高圧、高温処理をした。生成物は結晶サイズが $0.1\mu\text{m}$ 以下のc-BN多結晶焼結体であった。見掛け比重3.47、ビッカース硬度約5900kg/mm<sup>2</sup>を示した。曲げ強度は約220kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 実施例4

実施例1と同じa-BN膜をメノウ乳鉢で粉砕し、その粉末100重量部にメラミン0.5重量部をテフロンライニングのポットミルで1Hr混合した。混合物を圧縮成形し、図1の試料部に充填し55kb、1700℃で30分高圧高温処理をした。生成物はCBN多結晶焼結体であり、結晶サイズは $0.1\mu\text{m}$ 以下であった。又見掛け比重は3.48、ビッカース硬度は約5800kg/mm<sup>2</sup>、曲げ強度は約200kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 実施例5

実施例4と同様に処理をしたa-BN粉末100重量部とc-BN単結晶( $30\mu\text{m}$ )を40重量部とをテフロンライニングポットミルで1Hr混合した。混

圧縮成形し、図1の試料部に充填し70kb、1800℃で30分高圧、高温処理をした。

生成物はCBN多結晶焼結体になっていたが結晶サイズは $5\mu\text{m}$ であり、見掛け比重は3.38、ビッカース硬度は約4200kg/mm<sup>2</sup>、曲げ強度は約15kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

図1は試料成形体を高圧、高圧するための組立断面図、図2はプラズマジェット法によりa-BNをつくる装置の断面図である。

- |               |              |
|---------------|--------------|
| 1 --- 試料成形体、  | 2 --- Taリーフ、 |
| 3 --- Taディスク、 | 5 --- 黒鉛発熱体、 |
| 6 --- Mo通電板、  | 8 --- 石英管、   |
| 9 --- 陽極、     | 10 --- 陰極、   |
| 11 --- ガス導入口、 | 12 --- 基板    |

特許出願人 昭和電工株式会社  
代理人 弁理士 寺田 實

図 1

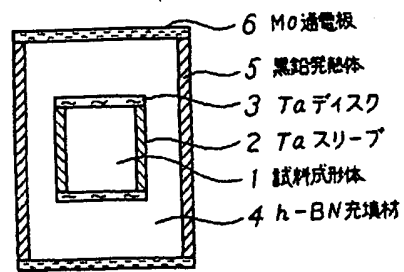


図 2

